



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C23C 22/78		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/29580
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Juli 1998 (09.07.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/07100		Martin [DE/DE]; Erlachweg 9, D-91077 Neukirchen-Brand (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 18. Dezember 1997 (18.12.97)		(74) Gemeinsamer Vertreter: METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT ; Bockenheimer Landstrasse 73-77, D-60325 Frankfurt am Main (DE).	
(30) Prioritätsdaten: <u>196 54 642.7</u> 28. Dezember 1996 (28.12.96) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, JP, KR, MX, NO, SG, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Bockenheimer Landstrasse 73-77, D-60325 Frankfurt am Main (DE).		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ADLER, Hans-Jürgen, P. [DE/DE]; Tannenweg 32, D-01795 Pirna (DE). BRAM, Christian [DE/DE]; Gablonzer Strasse 25, D-91207 Lauf (DE). FESER, Ralf [DE/DE]; Am Südenberg 74, D-58644 Iserlohn (DE). JÄHNE, Evelin [DE/DE]; Rostocker Strasse 13, D-01109 Dresden (DE). JUNG, Christian [DE/DE]; Campingstrasse 87, D-91056 Erlangen (DE). MÄGE, Iris [DE/DE]; Böttgerstrasse 23, D-01129 Dresden (DE). RUDOLPH, Jürgen [DE/DE]; Rieslingstrasse 3a, D-67591 Mörsstadt (DE). SEBRALLA, Lars [DE/DE]; Vogelsbergstrasse 7, D-63486 Bruchköbel (DE). STRATMANN,			
(54) Title: METHOD FOR TREATING METALLIC SURFACES			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG METALLISCHER OBERFLÄCHEN			
(57) Abstract <p>The invention relates to a method for treating metallic surfaces consisting of zinc, magnesium or aluminium or of the alloys of zinc, magnesium or aluminium, to which lacquer, coatings of plastic material, paint, sealants or adhesives are applied after treatment. The treatment of the metallic surfaces takes place at between 10 °C and 100 °C by immersion, spraying or rolling with an aqueous solution. The solution has a pH of between 2 and 13 and contains one or more compounds of the type XYZ at a concentration of between 10⁻⁵ and 1 mol/l. Y is an organic group containing between 2 and 50 C atoms and has a straight-chain structure. X is a COOH, HSO₃, HSO₄, (OH)₂PO, (OH)₂PO₂, (OH) (OR') PO or (OH) (OR') PO₂ group. Z is a OH, SH, NH₂, NHR', CN, CH=CH₂, OCN, epoxy, CH₂=CR''-COO, acrylamide, COOH, (OH)₂PO, (OH)₂PO₂, (OH) (OR') PO or (OH) (OR') PO₂ group. R' is an alkyl group with between 1 and 4 C atoms. R'' is an H atom or an alkyl group with between 1 and 4 C atoms. Groups X and Z are each bonded to group Y in their final positions.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Beschrieben wird ein Verfahren zur Behandlung metallischer Oberflächen, die aus Zink, Magnesium oder Aluminium oder aus den Legierungen des Zinks, des Magnesiums oder des Aluminiums bestehen und auf die nach der Behandlung Lacke, Kunststoffschichten, Anstriche, Dichtungsmassen oder Klebstoffe aufgebracht werden. Die Behandlung der metallischen Oberflächen erfolgt bei 10 bis 100 °C durch Tauchen, Spritzen oder Walzen mit einer wässrigen Lösung. Die Lösung hat einen pH-Wert von 2 bis 13 und enthält eine oder mehrere Verbindungen des Typs XYZ in einer Konzentration von 10⁻⁵ bis 1 mol/l. Y ist eine organische Gruppe, die 2 bis 50 C-Atome enthält sowie eine geradkettige Struktur hat. X ist eine COOH-, HSO₃-, HSO₄-, (OH)₂PO-, (OH)₂PO₂-, (OH) (OR') PO- oder (OH) (OR') PO₂- Gruppe. Z ist eine OH-, SH-, NH₂-, NHR'-, CN-, CH=CH₂-, OCN-, Epoxy-, CH₂=CR''-COO-, Acrylsäureamid-, COOH-, (OH)₂PO-, (OH)₂PO₂-, (OH) (OR') PO- oder (OH) (OR') PO₂- Gruppe. R' ist eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen. R'' ist ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen. Die Gruppen X und Z sind an die Gruppe Y jeweils in deren Endstellung gebunden.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Behandlung metallischer Oberflächen

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Behandlung metallischer Oberflächen, die aus Zink, Magnesium oder Aluminium oder aus den Legierungen des Zinks, des Magnesiums oder des Aluminiums bestehen und auf die nach der Behandlung Lacke, Kunststoffschichten, Anstriche, Dichtungsmassen oder Klebstoffe aufgebracht werden.

Es ist bekannt, daß die Korrosion von polymerbeschichteten, metallischen Oberflächen auf elektrochemische Reaktionen an der Phasengrenze Metall / Polymer zurückzuführen ist. Bei vielen in der Technik angewendeten Beschichtungsverfahren werden daher Metalloberflächen vor dem Auftragen einer Lack- oder Kunststoffschicht mit einer anorganischen Konversionsschicht (z.B. Zinkphosphat) überzogen. Durch Konversionsbehandlung mittels schichtbildender Phosphatierung oder Chromatierung wird die metallische Oberfläche passiviert und für die sich meist

anschließende Beschichtung mit einem Lack oder mit einem Kunststoff vorbereitet.

Die Konversionsbehandlung von Aluminiumoberflächen erfolgt auch heute noch durch Gelbchromatierung, wobei eine saure Chromatlösung mit einem pH-Wert von 1 bis 2 verwendet wird, durch die sich auf dem Aluminium eine Schutzschicht ausbildet. Die Schutzschicht besteht aus einem unlöslichen Aluminium-Chrom-(III)-Mischoxid und bewirkt die hohe Passivität der Oberfläche gegen Korrosion. Der in der Oxidschicht deponierte Restgehalt unverbrauchter Chromationen bewirkt zusätzlich einen Selbstheilungseffekt bei einer beschädigten Lack- oder Kunststoffbeschichtung. Die Gelbchromatierung von Aluminiumoberflächen hat allerdings den Nachteil, daß sie gegenüber einer Lack- und Kunststoffschicht nur unzureichende haftungsvermittelnde Eigenschaften aufweist. Es kommt hinzu, daß Chromationen aus freibewitterten Schichten in nachteiliger Weise ausgewaschen werden.

Als Alternative zur Chromatierung wurde ein Verfahren entwickelt, daß mit Zirkonsalzen, Fluoriden, Phosphaten und organischen Polymeren (z.B. Polyacrylate und Polyvinylalkohole) arbeitet. Mit diesem Verfahren werden

auf Aluminiumoberflächen Schichten gebildet, die dem Substrat einen gewissen Korrosionsschutz und ein recht gutes Haftungsvermögen für Lack- und Kunststoffbeschichtungen verleihen. Allerdings ist der erzielte Korrosionsschutz nicht immer befriedigend.

Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, metallische Oberflächen aus Zink, Magnesium, Aluminium und deren Legierungen durch Behandlung mit organischen Substanzen für das Aufbringen von Lack- und Kunststoffbeschichtungen optimal auszurüsten.

So ist aus der DE-A 31 37 525 ein Verfahren zur Korrosionshemmung in einem wässrigen System bekannt, bei dem das wässrige System wenigstens ein wasserlösliches anorganisches Nitrit und wenigstens eine organische Diphosphonsäure oder wenigstens ein Salz der Diphosphonsäure enthält. Die Diphosphonsäure liegt im wässrigen System mit einer Konzentration von 0,1 bis 20 ppm vor. Mit dem bekannten wässrigen System sollen insbesondere Korrosionsprobleme in Kühlsystemen vermieden werden. Im wässrigen System sind besonders die Hydroxyethylidendiphosphonsäure und deren anorganische Salze bevorzugt.

Aus der EP-A 0 012 909 ist bekannt, daß Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren und deren Salze eine ausgeprägte korrosionsinhibierende Wirkung haben und als Korrosionsinhibitoren verwendet werden können. Zur Korrosionsinhibition können sie einzeln, untereinander kombiniert oder zusammen mit anderen bekannten Korrosionsinhibitoren eingesetzt werden. Die Verbindungen werden zur Korrosionsinhibition im allgemeinen wässrigen, wässrig-alkoholischen, alkoholischen und/oder ölhaltigen Medien zugesetzt. Beispielsweise können sie als Korrosionsinhibitoren in Wärmeträgern von Kühl- oder Heizkreisläufen, Kühlschmierstoffen, Mineralölen oder Sparbeizen eingesetzt werden. Durch Zusatz der Verbindungen und/oder deren Salzen zu den genannten Medien oder Kreislaufflüssigkeiten wird die Korrosion von Metallen, insbesondere von Kupfer und dessen Legierungen, verhindert. Die Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren enthalten eine Phosphonsäuregruppe, einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, bivalenten, ggf. substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen und einen substituierten Benzimidazolrest, wobei der geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffrest und der Benzimidazolrest über die Position 2 des Benzimidazolrestes miteinander verknüpft sind.

Aus der US-A 4 351 675 ist eine wäßrige Lösung zur Behandlung von Zink, Zinklegierungen oder Cadmium bekannt, die Salpetersäure, ein Oxidationsmittel (H_2O_2 , Nitrat, Nitrit, Chlorat) und eine Diphosphonsäure enthält, wobei die beiden Phosphonsäuregruppen über ein Kohlenstoffatom miteinander verbunden sind, das außerdem eine OH-Gruppe und einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen aufweist.

Schließlich ist aus der US-A 5 059 258 ein Verfahren bekannt, bei dem zunächst auf einem Aluminiumsubstrat bei einem pH-Wert von 2 bis 14 eine Schicht aus Aluminiumhydroxid erzeugt wird und bei dem danach auf der Aluminiumhydroxidschicht durch Behandlung mit einer organischen Phosphinsäure oder einer organischen Phosphonsäure eine weitere Schicht abgeschieden wird. Der organische Rest der Phosphin- und Phosphonsäure enthält jeweils 1 bis 10 organische Gruppen und 1 bis 30 C-Atome. Im Molekül der organischen Phosphin- und Phosphonsäuren sind 1 bis 10 Phosphin- und Phosphonsäure-Gruppen enthalten. Zur Erzeugung der Hydroxidschicht wird eine wäßrige Lösung verwendet, in der Amine, Aminalkohole, Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate oder Ammoniak enthalten sind.

Zur Erzeugung der zweiten Schicht wird eine Lösung verwendet, in der die Phosphin- und Phosphonsäuren in einer Konzentration von 0,001 mol/l bis zur Sättigungskonzentration vorliegen und die als Lösungsmittel Wasser, einen Alkohol oder ein organisches Lösungsmittel enthält. Die Phosphin- und Phosphonsäuren enthalten als organische Gruppen beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, organische Säuren, Aldehyde, Ketone, Amine, Amide, Thioamide, Imide, Lactame, Aniline, Piperidine, Pyridine, Kohlehydrate, Ester, Lactone, Ether, Alkene, Alkohole, Nitrile, Oxime, Silikone, Harnstoffe, Thioharnstoffe, perfluorierte organische Gruppen, Silane und Kombinationen dieser Gruppen. Die zweite Schicht soll auf dem Substrat insbesondere als guter Haftvermittler für Lack- und Kunststoffbeschichtungen sowie für Anstriche wirken.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, gemäß dem metallische Oberflächen, die aus Zink, Magnesium oder Aluminium oder aus den Legierungen des Zinks, des Magnesiums oder des Aluminiums bestehen, behandelt werden, um den metallischen Oberflächen insbesondere ein gutes Haftungsvermögen für Lacke, Kunststoffschichten, Anstriche, Dichtungsmassen und

Klebstoffe zu verleihen und die metallischen Oberflächen gegen Korrosion zu schützen.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die metallischen Oberflächen bei 10 bis 100°C durch Tauchen, Spritzen oder Walzen mit einer wäßrigen Lösung behandelt werden, die einen pH-Wert von 2 bis 13 hat und 10^{-5} bis 1 mol/l einer oder mehrerer Verbindungen des Typs XYZ enthält, wobei Y eine organische Gruppe ist, die 2 bis 50 C-Atome enthält sowie eine geradkettige Struktur hat, wobei X eine COOH-, HSO₃-, HSO₄-, (OH)₂PO-, (OH)₂PO₂-, (OH) (OR')PO- oder (OH) (OR')PO₂- Gruppe ist, wobei Z eine OH-, SH-, NH₂-, NHR'-, CN-, CH = CH₂-, OCN-, Epoxy-, CH₂=CR"-COO-, Acrylsäureamid-, COOH-, (OH)₂PO-, (OH)₂PO₂-, (OH) (OR')PO- oder (OH) (OR')PO₂-Gruppe ist und wobei R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, wobei R" ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, und wobei die Gruppen X und Z an die Gruppe Y jeweils in deren Endstellung gebunden sind.

Die Wirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens beruht auf der Fähigkeit der Verbindungen XYZ, sich spontan zu organisieren und auf metallischen Oberflächen sehr dünne, geschlossene Filme auszubilden, wobei insbesondere eine Orientierung der sauren Gruppen in

Richtung der metallischen Oberfläche erfolgt und zwischen den auf der metallischen Oberfläche befindlichen Hydroxylgruppen sowie den sauren Gruppen der Verbindung XYZ eine chemische Bindung entsteht. Die Struktur der Verbindungen XYZ wurde erfindungsgemäß so gewählt, daß sich sowohl eine reaktive Anbindung des dünnen Films an die Metalloberfläche als auch an die Matrix von Lacken, Kunststoffbeschichtungen, Anstrichen, Dichtungsmassen und Klebstoffen ergibt. Die geradkettige organische Gruppe Y wirkt als "Abstandhalter" zwischen den Gruppen X und Z; sie verleiht der Verbindung XYZ quasi die Eigenschaften eines Tensids, da die organische Gruppe Y hydrophobe Eigenschaften aufweist. Die Gruppe Z verleiht der beschichteten Oberfläche eine gute Benetzbarkeit und Reaktivität gegenüber Lacken, Kunststoffbeschichtungen, Anstrichen, Dichtungsmassen und Klebstoffen. Wenn auf die dünnen Filme Lacke, Kunststoffbeschichtungen, Anstriche, Dichtungsmassen und Klebstoffe aufgebracht werden, bleiben die vorteilhaften Eigenschaften der dünnen Filme auch unter der Einwirkung korrosiver Medien erhalten, so daß die metallischen Oberflächen gegen Korrosion geschützt sind. Die reaktive Gruppe Z sollte insbesondere auf die einzelnen Lacke abgestimmt sein.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß in der wäßrigen Lösung 0,1 bis 50 % des Wassers durch einen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Aceton, durch Dioxan oder durch Tetrahydrofuran ersetzt sind. Diese organischen Lösungsmittel bewirken eine höhere Löslichkeit der Verbindungen XYZ, bei denen es sich in der Regel um größere Moleküle handelt, deren Löslichkeit in reinem Wasser nicht sehr hoch ist. Andererseits enthält die Lösung immer eine große Menge an Wasser, so daß auch bei Anwesenheit organischer Lösungsmittel noch von einem wäßrigen System gesprochen werden kann.

Nach der Erfindung ist es besonders vorteilhaft, wenn die wäßrige Lösung eine oder mehrere Verbindungen des Typs XYZ in einer Konzentration enthält, die im Bereich der kritischen Mizellbildungskonzentration liegt. Die kritische Mizellbildungskonzentration cmc ist eine für das jeweilige Tensid charakteristische Konzentration, bei der die Aggregation der Tensidmoleküle zu Mizellen einsetzt. Die Aggregation ist reversibel. Unterhalb der cmc, d. h. beim Verdünnen der Lösungen, zerfallen die Mizellen wieder in monomere Tensidmoleküle. Der Zahlenwert der cmc hängt für jedes Tensid von seiner Konstitution sowie von äußeren Parametern, wie Ionenstärke, Temperatur und Konzentration von Additiven, ab. Als Methoden zur Bestimmung der cmc eignen sich u.

a. Oberflächenspannungsmessungen. Dabei wird mit Hilfe der Ring- oder Plattenmethode die Oberflächenspannung δ einer Tensidlösung in Abhängigkeit von ihrer Konzentration c bei konstanter Temperatur bestimmt. Die cmc erkennt man als Knickpunkt in der Meßkurve $\delta = f(\lg c)$. Beispiele zur Bestimmung der cmc verschiedener Tenside finden sich in "Die Tenside" Hrsg. v. Kosswig und Stache, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1993.

Nach der Erfindung hat es sich besonders bewährt, wenn die wäßrige Lösung einen Entschäumer und/oder einen Lösungsvermittler jeweils in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-% enthält. Der Entschäumer erleichtert die Handhabung der erfindungsgemäßen Lösung, die aufgrund der Tensideigenschaften der Verbindungen XYZ zur Schaumbildung neigt. Der Lösungsvermittler begrenzt in vorteilhafter Weise die Verwendung organischer Lösungsmittel und begünstigt die Verwendung von reinem Wasser. Sowohl als Entschäumer als auch als Lösungsvermittler können beispielsweise Aminoalkohole verwendet werden.

Nach der Erfindung hat es sich in einigen Fällen bewährt, wenn die Verbindungen des Typs XYZ in der wäßrigen Lösung als Salze vorliegen. Die Salze sind in der Regel besser löslich als die Verbindungen selbst,

und außerdem sind die gelösten Salze sehr stabil, so daß die Handhabung der erfindungsgemäßen Lösung durch die Verwendung der Salze der Verbindungen XYZ verbessert wird. In der Praxis werden insbesondere die Natrium- und Kaliumsalze eingesetzt.

Gemäß der Erfindung ist Y eine unverzweigte, geradkettige Alkylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, oder eine unverzweigte, geradkettige Gruppe, die aus 1 bis 4 aromatischen, in p-Stellung verbundenen C_6H_4 -Kernen besteht, oder eine Gruppe, die aus einem oder zwei unverzweigten, geradkettigen Alkylresten mit jeweils 1 bis 12 C-Atomen sowie aus 1 bis 4 aromatischen, in p-Stellung verbundenen C_6H_4 -Kernen besteht. Alle erfindungsgemäßen Gruppen Y sind also durch eine geradkettige, unverzweigte Molekülstruktur gekennzeichnet, die bestens geeignet ist, als "Abstandhalter" zwischen den Gruppen X und Z zu wirken. Die Gruppen Y können also erfindungsgemäß folgende Struktur haben:

12

- a) $X-(CH_2)_m-Z$; $m = 2$ bis 20
- b) $X-(C_6H_4)_n-Z$; $n = 1$ bis 4
- c) $X-(CH_2)_o-(C_6H_4)_p-(CH_2)_q$; $o = 0$ bis 12 , $p = 1$ bis 4 , $q = 0$ bis 12 , o oder q ungleich 0 .

Nach der Erfindung ist es besonders vorteilhaft, wenn Y eine unverzweigte, geradkettige Alkylgruppe mit 10 bis 12 C-Atomen oder eine p -CH₂-C₆H₄-CH₂-Gruppe oder eine p , p' -C₆H₄-C₆H₄-Gruppe ist. Diese Gruppen Y verleihen den erfindungsgemäßen Verbindungen XYZ sehr gute haftvermittelnde Eigenschaften für Lacke und andere organische Beschichtungen. Ferner ist es besonders vorteilhaft, wenn X eine (OH)₂PO₂- oder (OH)(OR')PO₂-Gruppe ist und wenn Z eine (OH)₂PO₂-, (OH)(OR')PO₂-, OH-, SH-, NHR'-, CH=CH₂- oder CH₂=CR"-COO-Gruppe ist. Verbindungen des Typs XYZ, die mit den vorgenannten Gruppen X und Z ausgestattet sind, haben ebenfalls gute haftvermittelnde Eigenschaften für Lacke und Kunststoffbeschichtungen und gehen darüber hinaus mit den metallischen Oberflächen eine feste chemische Bindung ein.

Wäßrige Lösungen, welche die nachfolgend genannten Verbindungen des Typs XYZ enthalten, haben sehr gute haftvermittelnde und korrosionshemmende Eigenschaften:
1-Phosphonsäure-12-mercaptododecan,

1-Phosphonsäure-12-(N-ethylamino)dodecan,
1-Phosphonsäure-12-Dodecen, p-Xylylendiphosphonsäure,
1,10-Decandiphosphonsäure, 1,12-Dodecandiphosphonsäure,
1-Phosphorsäure-12-Hydroxydodecan,
1-Phosphorsäure-12-(N-ethylamino)dodecan,
1-Phosphorsäure-12-mercaptopdodecan,
1,10-Decandiphosphorsäure, 1,12-Dodecandiphosphorsäure,
p, p'-Biphenyldiphosphorsäure,
1-Phosphorsäure-12-Acryloyldodecan. Diese Verbindungen
gehen mit den metallischen Oberflächen über die
Phospon- und Phosphorsäure-Gruppe eine Bindung ein und
wirken sowohl durch ihre aliphatische bzw. aromatische
Gruppe als auch durch ihre funktionelle Gruppe Z als
Haftvermittler gegenüber den verschiedenen organischen
Bestandteilen der Lacke, der Kunststoffbeschichtungen,
der Anstriche, der Dichtungsmassen und der Klebstoffe.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen,
daß die wäßrige Lösung durch das an sich bekannte
Tauchen, Spritzen oder Walzen bei 10 bis 100°C auf die
metallischen Oberflächen aufgebracht wird, wobei die
Tauchzeit 5 Sekunden bis 20 Minuten, die Spritzzeit 5
Sekunden bis 15 Minuten und die Walzzeit 2 bis 120
Sekunden beträgt. Es hat sich gezeigt, daß auf den
metallischen Oberflächen ein dünner Film entsteht, wenn
die wäßrige Lösung durch Tauchen, Spritzen oder Walzen

aufgebracht wird, wobei eine Spülung der behandelten metallischen Oberflächen nicht unbedingt erforderlich ist, aber vorteilhaft sein kann.

Nach der Erfindung ist vorgesehen, daß die metallischen Oberflächen vor dem Aufbringen der wäßrigen Lösung alkalisch und/oder sauer gebeizt sowie danach mit Wasser gespült werden. Das verwendete Wasser kann entsalzt oder nicht entsalzt sein. Die aus Zink, Magnesium, Aluminium und deren Legierungen bestehenden metallischen Oberflächen sind stets von oxidischen Schichten bedeckt und zusätzlich durch die oberflächliche Adsorption von Kohlendioxid, Wasser und/oder Kohlenwasserstoffen kontaminiert. Diese kontaminierten Deckschichten sind nicht in der Lage, Lacke, Kunststoffbeschichtungen, Anstriche, Dichtungsmassen und Klebstoffe dauerhaft zu binden und einen langfristigen Korrosionsschutz zu gewährleisten. Daher werden die metallischen Oberflächen in der erfindungsgemäßen Weise vor der Behandlung mit der wäßrigen Lösung gereinigt.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die metallischen Oberflächen, auf welche die wäßrige Lösung durch Tauchen oder Spritzen aufgebracht wurde, danach mit Wasser gespült und gegebenenfalls im Stickstoff- oder Luftstrom getrocknet werden, wobei die

Temperatur des Stickstoff- oder Luftstroms 15 bis 150°C beträgt. Durch das Spülen und Trocknen wird die Ausbildung des dünnen Films auf den metallischen Oberflächen nicht behindert. Das zum Spülen verwendete Wasser kann entsalzt oder nicht entsalzt sein.

Es ist besonders vorteilhaft, wenn das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung metallischer Oberflächen eingesetzt wird, auf die anschließend ein kathodischer oder anodischer Elektrotauchlack, ein Pulverlack, ein Coil-Coating-Lack, ein lösungsmittelarmer High-Solid-Lack oder ein mit Wasser verdünnter Lack aufgebracht wird. Bei allen Lackierverfahren hat sich die Vorbehandlung der metallischen Oberflächen mit der erfindungsgemäßen wäßrigen Lösung besonders bewährt.

Der Gegenstand der Erfindung wird nachfolgend anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert:

Beispiel 1:

Verfahren

Als Substrat werden Bleche verwendet, die aus der Legierung AlMg1 bestehen.

a) Tauchverfahren

Zunächst werden die Bleche bei Raumtemperatur während 3 Minuten in eine alkalische Beizlösung getaucht, die 32 g/l NaOH und 8 g/l Na₂CO₃ enthält. Anschließend wird mit entsalztem Wasser gespült. Danach werden die alkalisch gebeizten Bleche während 3 Minuten bei 40°C in eine saure Beizlösung getaucht, die 10 g/l H₂SO₄ und 33 g/l H₂O₂ enthält. Anschließend wird mit entsalztem Wasser gespült. Schließlich werden die gebeizten Bleche bei 40°C während 3 Minuten in die erfindungsgemäße wässrige Lösung getaucht, welche die erfindungsgemäße Verbindung XYZ in einer Konzentration von ca. 10⁻³ mol/l enthält. Anschließend erfolgt eine Spülung mit entsalztem Wasser und eine Trocknung bei Raumtemperatur im Stickstoffstrom.

b) Spritzverfahren

Die Bleche werden zunächst bei 65°C während 10 Sekunden mit einer alkalischen Beizlösung besprüht, die 10 g/l Bonder V338M[®] enthält. Anschließend werden die Bleche durch Besprühen mit Wasser gespült. Danach werden die alkalisch gebeizten Bleche bei 50°C während 30 Sekunden mit einer sauren Beizlösung besprüht, die 16 g/l Bonder V450M[®] enthält. Anschließend werden die gebeizten Bleche durch Besprühen mit entsalztem Wasser gespült.

Schließlich werden die Bleche mit der erfindungsgemäßen wässrigen Lösung bei 40°C während 30 Sekunden besprüht. Es folgt eine Spülung mit entsalztem Wasser und eine Trocknung im Luftstrom bei Raumtemperatur. Die erfindungsgemäße Verbindung XYZ liegt in der wässrigen Lösung in einer Konzentration von ca. 10^{-3} mol/l vor. (® eingetragene Marke der Metallgesellschaft AG, Frankfurt/Main, DE)

c) Walzverfahren (Rollcoating)

Zunächst werden die Bleche entsprechend dem Spritzverfahren alkalisch und sauer gebeizt sowie gespült. Anschließend wird die erfindungsgemäße wässrige Lösung auf die Bleche während zwei Sekunden bei Raumtemperatur aufgewalzt, wobei die Walze mit 25 U/Minute gefahren wird. In der erfindungsgemäßen wässrigen Lösung liegt die Verbindung XYZ in einer Konzentration von ca. 10^{-3} mol/l vor. Nach dem Aufwalzen der wässrigen Lösung werden die Bleche im Umluftofen bei 105°C getrocknet.

d) Verbindungen des Typs XYZ

Zur Durchführung der Verfahrensvarianten wurden u. a. wässrige Lösungen verwendet, die folgende Verbindungen XYZ enthielten:

1-Phosphonsäure-12-(N-ethylamino)-dodecan

1-Phosphorsäure-12-Hydroxydodecan

p-Xylylendiphosphonsäure

1,12-Dodecandiphosphonsäure

e) Lackierverfahren

Die mit der erfindungsgemäßen wässrigen Lösung behandelten Bleche wurden nach verschiedenen Verfahren lackiert. Es wurde sowohl ein kathodischer Elektrotauchlack als auch ein Pulverlack als auch ein Polyesterlack verwendet. Der Elektrotauchlack wurde bei einer Spannung von ca. 250 Volt auf den Blechen elektrolytisch abgeschieden und anschließend während 22 Minuten bei 180°C getrocknet. Der Pulverlack wurde auf die Bleche durch elektrostatisches Sprühen aufgebracht und anschließend bei 200°C während 10 Minuten getrocknet. Das Polyesterlack-System bestand aus einem Primer und einem Decklack. Beide Komponenten wurden auf die Bleche durch Rakeln aufgebracht. Der Primer hatte eine Schichtdicke von 5 µm, während der Decklack eine Schichtdicke von 25 µm aufwies. Die Einbrenntemperaturen betrugen für den Primer 216°C und für den Decklack 241°C.

Beispiel 2:

Prüfungsergebnisse

In der nachfolgenden Tabelle sind die Prüfungsergebnisse enthalten, die bei Verwendung unterschiedlicher erfindungsgemäßer Substanzen gemessen wurden. Die Substanzen lagen in den erfindungsgemäßen Lösungen in einer Konzentration von ca. 10^{-3} mol/l vor. Der mit Essigsäure verstärkte Salzsprühtest ESS zeigt, daß die erfindungsgemäß hergestellten dünnen Filme einen sehr guten Unterwanderungsschutz gegenüber den Vergleichsblechen gewährleisten; von den Vergleichsblechen ist nur das chromatierte Blech ausreichend gegen Korrosion geschützt. Der T-Bend-Test, der unter der T_0 -Bedingung durchgeführt wurde, sowie der Gitterschnitt mit Erichsentiefung zeigen, daß die Lackhaftung auf den erfindungsgemäß behandelten Blechen besser ist als auf den Vergleichsblechen. Insgesamt sind also die mit der Erfindung erzielten Ergebnisse überraschend gut, da sie dem mit der Chromatierung erzielten Ergebnis bezüglich der Korrosionsbeständigkeit gleichwertig und bezüglich der Lackhaftung deutlich überlegen sind.

Durch winkelabhängige Röntgenphotoelektronenspektroskopie (ARXPS) wurde die Orientierung der Moleküle der Verbindungen des Typs XYZ bestimmt. Durch die sehr begrenzte Ausdringtiefe der charakteristischen Photoelektronen ermöglicht die winkelaufgelöste Röntgenphotoelektrospektroskopie in Abhängigkeit vom Winkel α eine unterschiedliche Informationstiefe der Spektraldaten. So liegt die Informationstiefe bei kleinen Winkeln im Bereich von ca. 1 nm und bei größeren Winkeln im Bereich bis ca. 10 nm. Dies erlaubt es, die Orientierung der Moleküle zu bestimmen. Diese Methode ist zum Beispiel in der Veröffentlichung von Briggs, Practical Surface Analysis, 1990, Wiley & Sons, Chichester, beschrieben. Figur 1 zeigt das Röntgenphotoelektronenspektrum des 1-Phosphorsäure-12-(N-ethylamino)-dodecans auf der Legierung AlMg1, in dem das XPS-Intensitätsverhältnis N/P in Abhängigkeit vom Winkel α dargestellt ist, wobei N die Intensität des N1s-Peaks der Aminogruppe und P der P2s-Peak der Phosphorsäuregruppe ist und wobei die Abkürzung XPS für den Begriff Röntgenphotoelektronenspektroskopie steht. Das Spektrum beweist, daß die Phosphorsäuregruppe an die Metalloberfläche anbindet und die Aminogruppe von der Metalloberfläche abgewandt ist.

Tabelle

Verbin- dung	T-Bend-Test (TO) Abgeplatzte Fläche nach LPV 75 [%]	ESS-Test nach DIN 50021 ESS Unterwande- rung	Gitterschnitt mit Erichsentiefung nach ISO 1520	Filiform-Test nach DIN 65472 [mm]
ADPS	1	< 1	0	--
AUDS	10	1	0	--
HDLS	10	1	0	--
XDPS	20	< 1	--	< 1
HDPS	10	< 1	--	< 1
DDPS	0	< 1	0	< 1
Vergleichs blech				
O	100	8	0	5
G	85	4	5	4
P	10	3	1	< 1
C	25	< 1	2	< 1

Erläuterungen zur Tabelle

ADPS	$C_2 H_5 NH - (CH_2)_{12} - PO(OH)_2$
AUDS =	$NH_2 - (CH_2)_{10} - COOH$
HDLS =	$OH - (CH_2)_{11} - COOH$
XDPS =	$(OH)_2 PO - CH_2 - C_6 H_4 - CH_2 - PO(OH)_2$
HDPS =	$(OH)_2 PO_2 - (CH_2)_{12} - OH$
DDPS =	$(OH)_2 PO - (CH_2)_{12} - PO(OH)_2$
O =	AlMg1 Originalblech
G =	AlMg1, alkalisch/sauer gebeizt
P =	AlMg1, phosphatiert
C =	AlMg1, chromatiert
LPV =	Labor-Prüf-Vorschriften, betriebsintern

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung metallischer Oberflächen, die aus Zink, Magnesium oder Aluminium oder aus den Legierungen des Zinks, des Magnesiums oder des Aluminiums bestehen und auf die nach der Behandlung Lacke, Kunststoffschichten, Anstriche, Dichtungsmassen oder Klebstoffe aufgebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß die metallischen Oberflächen bei 10 bis 100°C durch Tauchen, Spritzen oder Walzen mit einer wäßrigen Lösung behandelt werden, die einen pH-Wert von 2 bis 13 hat und 10^{-5} bis 1 mol/l einer oder mehrerer Verbindungen des Typs XYZ enthält, wobei Y eine organische Gruppe ist, die 2 bis 50 C-Atome enthält sowie eine geradkettige Struktur hat, wobei X eine COOH-, HSO₃-, HSO₄-, (OH)₂PO-, (OH)₂PO₂-, (OH) (OR') PO- oder (OH) (OR') PO₂- Gruppe ist, wobei Z eine OH-, SH-, NH₂-, NHR'-, CN-, CH=CH₂-, OCN-, Epoxy-, CH₂=CR"-COO-, Acrylsäureamid-, COOH-, (OH)₂PO-, (OH)₂PO₂-, (OH) (OR') PO- oder (OH) (OR') PO₂- Gruppe ist, wobei R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, wobei R" ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist, und wobei die Gruppen X und Z an die Gruppe Y jeweils in deren Endstellung gebunden sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der wäßrigen Lösung 0,1 bis 50 % des Wassers durch einen Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen, durch Aceton, durch Dioxan oder durch Tetrahydrofuran ersetzt sind.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung eine oder mehrere Verbindungen des Typs XYZ in einer Konzentration enthält, die im Bereich der kritischen Mizellbildungskonzentration liegt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung einen Entschäumer und/oder einen Lösungsvermittler jeweils in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-% enthält.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen des Typs XYZ in der wäßrigen Lösung als Salze vorliegen.

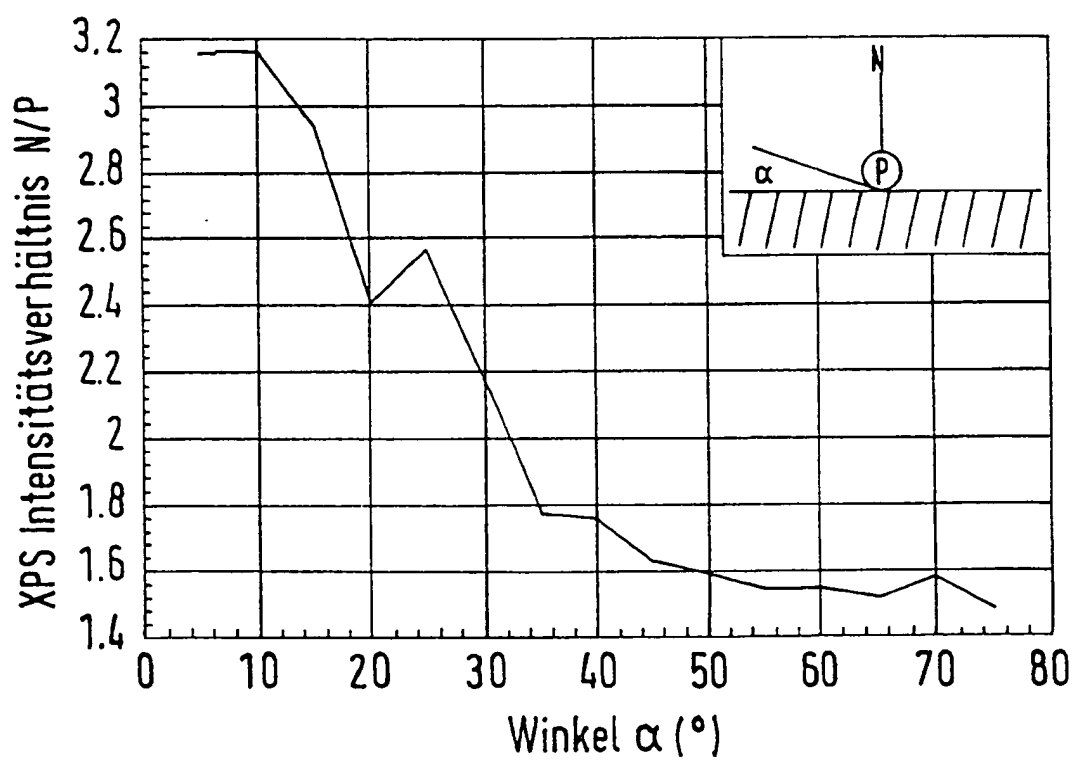
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Y eine unverzweigte, geradkettige Alkylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen, oder eine unverzweigte, geradkettige, aus 1 bis 4 aromatischen, in p-Stellung verbundenen C_6H_4 -Kernen bestehende Gruppe oder eine aus 1 oder 2 unverzweigten geradkettigen Alkylresten mit jeweils 1 bis 12 C-Atomen sowie 1 bis 4 aromatischen, in p-Stellung verbundenen C_6H_4 -Kernen bestehende Gruppe ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Y eine unverzweigte, geradkettige Alkylgruppe mit 10 bis 12 C-Atomen oder eine $p\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$ -Gruppe oder eine $p,p'\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4$ -Gruppe ist.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß X eine $(OH)_2PO_2$ - oder $(OH)(OR')PO_2$ -Gruppe ist.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Z eine $(OH)_2PO_2$ -, $(OH)(OR')PO_2$ -, OH -, SH -, NHR' -, $CH=CH_2$ - oder $CH_2=CR''\text{-COO}$ -Gruppe ist.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung als Verbindungen des Typs XYZ
- 1-Phosphonsäure-12-mercaptododecan,
 - 1-Phosphonsäure-12-(N-ethylamino)-dodecan,
 - 1-Phosphonsäure-12-dodecen,
 - p-Xylylendiphosphonsäure,
 - 1,10-Decandiphosphonsäure,
 - 1,12-Dodecandiphosphonsäure,
 - 1-Phosphorsäure-12-Hydroxydodecan,
 - 1-Phosphorsäure-12-(N-ethylamino)dodecan,
 - 1-Phosphorsäure-12-dodecen, 1-Phosphorsäure-12-mercaptododecan, 1,10-Decandiphosphorsäure,
 - 1,12-Dodecandiphosphorsäure,
 - p,p'-Biphenyldiphosphorsäure,
 - 1-Phosphorsäure-12-acrylododecan enthält.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Tauchzeit 5 Sekunden bis 20 Minuten, die Spritzzeit 5 Sekunden bis 15 Minuten und die Walzzeit 2 bis 120 Sekunden beträgt.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die metallischen Oberflächen vor dem Aufbringen der wäßrigen Lösung alkalisch und/oder sauer gebeizt sowie danach mit Wasser gespült werden.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die metallischen Oberflächen, auf welche die wäßrige Lösung durch Tauchen oder Spritzen aufgebracht wurde, danach mit Wasser gespült und gegebenenfalls im Stickstoff- oder Luftstrom getrocknet werden, wobei die Temperatur des Stickstoff- oder Luftstroms 15 bis 150°C beträgt.

1/1

Fig.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 97/07100

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6: C23C 22/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6: C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 3137525 A1 (DEARBORN CHEM. LTD.) 24 June 1982 (24.06.82), whole document (cited in the description).	1-13
Y	US 5059258 A (WEFERS et al.), 22 October 1991 (22.10.91), whole document (cited in the description).	1-13
Y	DE 4133102 A1 (METALLGESELLSCHAFT AG), 08 April 1993 (08.04.93), whole document.	1-13
A	DE 2614234 A1 (METALLGESELLSCHAFT AG), 20 October 1977 (20.10.77), whole document. -----	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 May 1998 (20.05.98)

Date of mailing of the international search report

05 June 1998 (05.06.98)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat es Aktenzeichen
PCT/EP 97/07100

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C 23 C 22/78		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK ⁶		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C 23 C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 3137525 A1 (DEARBORN CHEM. LTD.) 24. Juni 1982 (24.06.82), ganzes Dokument (in der Beschreibung genannt).	1-13
Y	US 5059258 A (WEFERS et al.) 22. Oktober 1991 (22.10.91), ganzes Dokument (in der Beschreibung genannt).	1-13
Y	DE 4133102 A1 (METALLGESELLSCHAFT AG) 08. April 1993 (08.04.93), ganzes Dokument.	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 20 Mai 1998		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 05.06.98
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter BECK e.h.

III.EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 2614234 A1 (METALLGESELLSCHAFT AG) 20. Oktober 1977 (20.10.77), ganzes Dokument. -----	1-13

ANHANG

zum internationalen Recherchen-
bericht über die internationale
Patentanmeldung Nr.

ANNEX

to the International Search
Report to the International Patent
Application No.

ANNEXE

au rapport de recherche inter-
national relatif à la demande de brevet
international n°

PCT/EP 97/07100 SAE 184957

In diesem Anhang sind die Mitglieder
der Patentfamilien der in obenge-
nannten internationalen Recherchenbericht
angeführten Patentdokumente angegeben.
Diese Angaben dienen nur zur Unter-
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family
members relating to the patent documents
cited in the above-mentioned inter-
national search report. The Office is
in no way liable for these particulars
which are given merely for the purpose
of information.

La présente annexe indique les
membres de la famille de brevets
relatifs aux documents de brevets cités
dans le rapport de recherche inter-
national visée ci-dessus. Les renseigne-
ments fournis sont donnés à titre indica-
tif et n'engagent pas la responsabilité
de l'Office.

In Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
DE A1 3137525	24-06-82	CA A1 1169642 ES A1 505711 ES A5 505711 ES A1 8302119 FR A1 2490681 FR B1 2490681 GB A1 2084128 GB B2 2084128 IT A0 9124098 IT A 1211113 JP A2 57085864 JP B4 1025827 MY A 518785 SE A 8103600 US A 4557896	26-06-84 01-01-84 31-01-84 01-04-83 26-03-83 11-07-86 07-04-83 16-11-83 23-09-81 28-09-89 28-05-83 19-05-84 31-12-85 26-03-83 10-12-85
US A 5059258	22-10-91	US A 5132181	21-07-92
DE A1 4133102	08-04-93	keine - none - rien	
DE A1 2614234	20-10-77	AT A 1509777 AT B 347753 AU A1 2386377 AU B2 512596 BE A1 853063 BR A 7702097 CA A1 1084688 DE C2 2614234 ES A1 457440 ES A5 457440 FR A1 2346465 FR B1 2346465 JP A2 52129643 JP B4 60017829 MX A 145326 NL A 7702894 SE A 7703869 US A 4113498	15-05-78 10-01-79 05-10-78 16-10-80 18-07-77 10-01-78 02-09-80 27-05-82 16-02-78 02-03-78 28-10-77 27-11-81 31-10-77 07-05-85 27-01-80 04-10-77 03-10-77 12-09-78